



Atty. Dkt. No. 023174-0109

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: Makoto YAKO et al.
Title: PROCESS FOR PRODUCING
OLEFIN OXIDE
Appl. No.: 10/804,231
Filing Date: 03/19/2004
Examiner: Unassigned
Art Unit: 1625

CLAIM FOR CONVENTION PRIORITY

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application filed in the following foreign country is hereby requested, and the right of priority provided in 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed.

In support of this claim, filed herewith is a certified copy of said original foreign application:

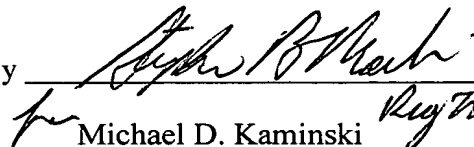
- Japanese Patent Application No. 2003-082388 filed 03/25/2003.

Respectfully submitted,

Date June 18, 2004

FOLEY & LARDNER LLP
Customer Number: 22428
Telephone: (202) 672-5490
Facsimile: (202) 672-5399

By


Michael D. Kaminski
Attorney for Applicant
Registration No. 32,904
Reg No 35,264

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 3月25日
Date of Application:

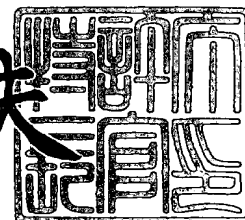
出願番号 特願2003-082388
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP 2003-082388]

出願人 住友化学工業株式会社
Applicant(s):

2004年 3月 9日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2004-3018130



【書類名】 特許願

【整理番号】 P155670

【提出日】 平成15年 3月25日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C07D301/04

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府高槻市塚原 2 丁目 1 0 番 1 号 住友化学工業株式
 会社内

 【氏名】 八子 誠

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府高槻市塚原 2 丁目 1 0 番 1 号 住友化学工業株式
 会社内

 【氏名】 山本 三千男

【特許出願人】

 【識別番号】 000002093

 【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100093285

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 久保山 隆

 【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

 【識別番号】 100113000

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 中山 亨

 【電話番号】 06-6220-3405



【選任した代理人】

【識別番号】 100119471

【弁理士】

【氏名又は名称】 榎本 雅之

【電話番号】 06-6220-3405

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010238

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0212949

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 酸化オレフィンの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

銀触媒および水の存在下、反応圧力が微減圧～低加圧条件下で、オレフィンと酸素を反応させることを特徴とする酸化オレフィンの製造方法。

【請求項 2】

微減圧～低加圧条件が、絶対圧力で、0.01～1 MPaである請求項 1 に記載の酸化オレフィンの製造方法。

【請求項 3】

水の使用量が、オレフィンに対して、0.1～20 モル倍である請求項 1 に記載の酸化オレフィンの製造方法。

【請求項 4】

銀触媒中の銀含量が、5 重量%以上である請求項 1 に記載の酸化オレフィンの製造方法。

【請求項 5】

銀触媒が、金属銀および／または銀化合物である請求項 1 に記載の酸化オレフィンの製造方法。

【請求項 6】


銀触媒が、金属銀および／または銀化合物と、無機酸化物、金属炭酸塩、酸および含窒素化合物からなる群から選ばれる少なくとも一種とを、接触せしめて得られる銀含有組成物である請求項 1 に記載の酸化オレフィンの製造方法。

【請求項 7】

銀触媒が、金属銀および／または銀化合物と、無機酸化物、金属炭酸塩、酸および含窒素化合物からなる群から選ばれる少なくとも一種とを、接触せしめた後、焼成処理して得られる銀含有焼成物である請求項 1 に記載の酸化オレフィンの製造方法。

【請求項 8】

無機酸化物が、ケイ素酸化物である請求項 6 または請求項 7 に記載の酸化オレフ



インの製造方法。

【請求項 9】

金属炭酸塩が、アルカリ土類金属炭酸塩である請求項 6 または請求項 7 に記載の酸化オレフィンの製造方法。

【請求項 10】

オレフィンが、プロピレンであり、酸化オレフィンが酸化プロピレンである請求項 1 に記載の酸化オレフィンの製造方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、酸化オレフィンの製造方法に関する。

【0002】**【従来の技術】**

酸化プロピレンに代表される酸化オレフィン、工業薬品、合成樹脂、ゴム等の中間原料として工業的に重要である。かかる酸化オレフィンの製造方法としては、銀触媒の存在下に、オレフィンと酸素を反応させる方法が知られている（例えば特許文献 1、特許文献 2 参照。）しかしながら、触媒活性が低く、酸化オレフィンの生産性が低いため、工業的にはさらなる改善が望まれていた。

【0003】**【特許文献 1】**

特開平 1 - 2 3 1 9 4 2 号公報

【特許文献 2】

特表 2 0 0 2 - 5 1 0 3 0 6 号公報

【0004】**【発明が解決しようとする課題】**

このような状況のもと、本発明者らは、銀触媒を用いて、酸化オレフィンをより生産性よく製造する方法について検討したところ、水を反応系内に共存させ、微減圧～低加圧の反応圧力条件下で、オレフィンと酸素を反応させることにより、生産性よく酸化オレフィンを製造することができることを見出し、本発明に至

った。

【0005】

【課題を解決するための手段】

すなわち本発明は、銀触媒および水の存在下、反応圧力が微減圧～低加圧条件下で、オレフィンと酸素を反応させることを特徴とする酸化オレフィンの製造方法を提供するものである。

【0006】

【発明の実施の形態】

本発明に用いられる銀触媒としては、銀を含有する触媒であればよく、通常銀触媒中の銀の含有量が、5重量%以上のものが用いられる。かかる銀触媒としては、例えば金属銀、銀化合物等の単独または混合物が挙げられる。さらに、銀触媒としては、かかる金属銀および／または銀化合物と、無機酸化物、金属炭酸塩、酸および含窒素化合物からなる群から選ばれる少なくとも一種とを、接触せしめて得られる銀含有組成物や該銀含有組成物を焼成処理した銀含有焼成物も挙げられ、なかでも、金属銀および／または銀化合物と、無機酸化物と、酸および含窒素化合物とを接触せしめて得られる銀含有組成物、金属銀および／または銀化合物と、金属炭酸塩と、酸および含窒素化合物とを接触せしめて得られる銀含有組成物、前記銀含有組成物を焼成処理した銀含有焼成物が好ましく、前記銀含有組成物を焼成処理した銀含有焼成物が特に好ましい。

【0007】

銀化合物としては、例えば酸化銀、炭酸銀、硝酸銀、硫酸銀、シアン化銀、塩化銀、臭化銀、ヨウ化銀、酢酸銀、安息香酸銀、アセチルアセトナート銀、乳酸銀等が挙げられる。

【0008】

無機酸化物としては、例えばMFI型ゼオライト、モービル社で開発されたMCM-22、MCM-41、MCM-48等のメソポーラスゼオライト、ヘキサゴナルメソポーラスシリカ(HMS)、シリカゲル、アエロジル、メタケイ酸ナトリウム、メタケイ酸カリウム等の結晶性シリケート、非晶性シリケート、ケイ酸塩等が挙げられる。金属炭酸塩としては、例えば炭酸ナトリウム、炭酸カリウ

ム、炭酸ルビジウム、炭酸セシウム等のアルカリ金属炭酸塩、例えば炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸ストロンチウム、炭酸バリウム等のアルカリ土類金属炭酸塩、例えば炭酸スカンジウム、炭酸イットリウム、炭酸セリウム、炭酸イッテルビウム等の希土類金属炭酸塩が挙げられ、好ましくはアルカリ土類金属炭酸塩が挙げられる。かかる無機酸化物や金属炭酸塩の使用量は、金属銀および／または銀化合物中の銀に対して、0.1～10重量倍である。

【0009】

酸としては、無機酸、有機酸のいずれでもよいが、好ましくは有機酸が用いられる。無機酸としては、例えば塩酸、硝酸、亜硝酸、硫酸、過塩素酸等が挙げられる。有機酸としては、例えば酢酸、シュウ酸、プロピオン酸、酪酸、クエン酸、マレイン酸、フマル酸、酒石酸等の脂肪族カルボン酸、例えば安息香酸、ジカルボキシベンゼン、トリカルボキシベンゼン、ジカルボキシナフタレン、ジカルボキシアントラセン等の芳香族カルボン酸が挙げられ、脂肪族カルボン酸が好ましく、なかでもシュウ酸、クエン酸が好ましい。かかる酸の使用量は、金属銀および／または銀化合物中の銀に対して、0.1～10モル倍である。

【0010】

含窒素化合物としては、例えばアミン化合物、イミン化合物、アミド化合物、ヒドラジン化合物、ニトリル化合物、ニトロ化合物、ニトロソ化合物等の含窒素有機化合物、例えば硝酸、亜硝酸、アンモニア、ヒドロキシルアミン、ヒドラジン、ヒドロキシアミン塩酸塩等の含窒素無機化合物、第四級アンモニウム塩等が挙げられ、なかでもアミン化合物が好ましい。かかる含窒素化合物の中には、例えばアミン塩酸塩、アミン酢酸塩等の酸付加塩が存在するものがあるが、かかる酸付加塩を用いてもよい。かかる含窒素化合物の使用量は、金属銀および／または銀化合物中の銀に対して、0.1～20モル倍である。

【0011】

アミン化合物としては、例えばメチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、アミルアミン、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、デシルアミン、ドデシルアミン、ステアリルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、トリメチルアミン、トリエ

チルアミン、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、アニリン、ベンジルアミン、フェニレンジアミン等の炭素数1～20の脂肪族もしくは芳香族アミン、例えばグリシン等のアミノ酸が挙げられる。

【0012】

イミン化合物としては、例えばエチレンイミン、ピロリジン、ピペリジン、ピペラジン等が挙げられ、アミド化合物としては、例えばアセトアミド、ベンズアミド等が挙げられ、ヒドラジン化合物としては、例えばヒドラジン、メチルヒドラジン、フェニルヒドラジン等が挙げられる。ニトリル化合物としては、例えばベンズニトリル、ブチロニトリル等が挙げられ、ニトロ化合物としては、例えばニトロベンゼン、ニトロピリジン等が挙げられ、ニトロ化合物としては、例えばニトロソジメチルアニリン、ニトロソナフトール等が挙げられ、第四級アンモニウム塩としては、例えば水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラエチルアンモニウム、水酸化テトラプロピルアンモニウム等の第四級アンモニウム水酸化物、例えば塩化テトラメチルアンモニウム、臭化テトラメチルアンモニウム、塩化テトラエチルアンモニウム、臭化テトラエチルアンモニウム等の第四級アンモニウムハロゲン化物等が挙げられる。

【0013】

金属銀および／または銀化合物と、無機酸化物、金属炭酸塩、酸および含窒素化合物からなる群から選ばれる少なくとも一種とを、接触せしめて得られる銀含有組成物は、例えば金属銀および／または銀化合物と、無機酸化物、金属炭酸塩、酸および含窒素化合物からなる群から選ばれる少なくとも一種とを、水、メタノール等の溶媒中、0～100℃で接触、混合させた後、濃縮処理することにより調製することができる。また、該銀含有組成物を焼成処理した銀含有焼成物は、例えば前記で得られた銀含有組成物を、空気気流中、300～700℃で焼成処理することにより調製することができる。銀含有組成物を成型処理後、焼成処理してもよいし、銀含有焼成物を成型処理してもよい。

【0014】

続いてかかる銀触媒の存在下にオレフィンと酸素を反応させて酸化オレフィンの製造方法について説明する。

【0015】

本反応は、回分式、連続式のいずれで行ってもよいが、工業的な観点から、連続式で行うことが好ましい。

【0016】

本反応は、前記銀触媒および水の存在下に実施される。銀触媒の使用量としては、触媒として有効量以上であればよく、銀金属換算で、オレフィンに対して、通常0.00005モル倍以上である。

【0017】

水の使用量は、オレフィンに対して、通常0.1～20モル倍、好ましくは0.2～10モル倍、より好ましくは0.3～8モル倍である。かかる水は、水蒸気であってもよい。

【0018】

オレフィンとしては、例えばエチレン、プロピレン、1-ブテン、2-ブテン、イソブテン、1-ペンテン等の炭素数2～6のオレフィンが挙げられ、プロピレンが好ましい。かかるオレフィンは、そのまま用いてもよいし、例えば窒素、ヘリウム、アルゴン、二酸化炭素等の反応に不活性な気体との混合気体を用いてもよい。反応に不活性な気体の使用量があまり多すぎると、反応系内のオレフィンや酸素の濃度が低くなりすぎて、反応が遅くなりやすいため、反応に不活性な気体の実用的な使用量は、オレフィンに対して、50モル倍以下である。

【0019】

酸素としては、酸素単独を用いてもよいし、例えば空気等の前記反応に不活性な気体との混合気体を用いてもよい。酸素の使用量は、反応様式、触媒種、反応温度等によって異なるが、オレフィンに対して、通常0.01～100モル倍、好ましくは0.03～30モル倍である。

【0020】

反応温度は、通常100～400℃であり、好ましくは120～300℃である。

【0021】

本反応は、反応圧力が、微減圧～低加圧条件下で実施され、かかる反応圧力条件下で、水を共存させて反応を実施することにより、生産性よく酸化オレフィンを製造することができる。ここで、微減圧とは、反応圧力が、大気圧よりもわずかに減圧された状態を、低加圧とは、大気圧よりも少し加圧された状態を意味する。かかる微減圧～低加圧条件下としては、絶対圧力で、通常 0.01～1 MPa の範囲、好ましくは 0.02～0.5 MPa の範囲が挙げられる。

【0022】

本反応は、銀触媒と水とオレフィンと酸素を、反応圧力が微減圧～低加圧条件下で混合、接触させればよい。

【0023】

反応終了後、反応液もしくは反応ガスを捕集し、蒸留等の通常の分離手段により、目的とする酸化オレフィンを取り出すことができる。

【0024】

かくして得られる酸化オレフィンとしては、例えば酸化エチレン、酸化プロピレン、酸化ブテン、酸化ペンテン等が挙げられる。

【0025】**【実施例】**

以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されない。

【0026】**参考例 1**

フラスコに、MF I 型マイクロポーラスシリケート 4 g およびイオン交換水 40 g を、20～25℃で加え、攪拌しながら硝酸銀 2.1 g を加え、内温 60℃で 1 時間攪拌した後、エバポレータで濃縮、乾固した。得られた粉末を錠剤成型器を用いて成型処理し、24～48 メッシュの篩いにかけて後、ガラス製焼成管に充填し、100 mL/分で空気を流しながら、500℃で、3 時間焼成処理し、銀触媒を調製した。

【0027】

実施例 1 ~ 3

前記参考例 1 で得た銀触媒 2 mL を内径 10 mm のガラス製反応管に充填し、大気圧条件下（絶対圧力で 0.1 MPa 相当）、反応温度 200℃で、プロピレン供給量 360 mL/Hr、空気供給量 360 mL/Hr、水を表 1 に示す供給量で前記反応管に供給し反応させた。結果を下記表 1 に示した。

【0028】

【表 1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1
水供給量 (mL/Hr)	0.3	1	2	0
プロピレン転化率 (%)	1.4	3.4	3.8	0.7
酸化プロピレン生成量 ($\mu\text{mol}/\text{Hr}$)	29	61	79	1

【0029】

比較例 1

実施例 1 において、水を供給しない以外は実施例 1 と同様に実施した。結果を上記表 1 に示した。

【0030】

参考例 2

参考例 1 において、硝酸銀の使用量を、1 g とした以外は参考例 1 と同様に実施して、銀触媒を調製した。

【0031】

実施例 4

実施例 1 において、参考例 1 で得た銀触媒に代えて前記参考例 2 で得た銀触媒を用い、反応温度を 180℃とした以外は実施例 1 と同様に実施して、酸化プロピレンを得た。プロピレン転化率 0.4%、酸化プロピレン生成量 10 $\mu\text{mol}/\text{Hr}$ であった。

【0032】

比較例 2

実施例 4 において、水を供給しない以外は実施例 4 と同様に実施したが、酸化プロピレンは、生成しなかった。なお、プロピレン転化率 0.2% であった。

【0033】

参考例 3

参考例 1 において、MFI 型マイクロポラスシリケートに代えて Zeolite, 18, 408-416 (1997) に記載の方法に準じて合成したメソポラスシリケートを用いた以外は参考例 1 と同様に実施して、銀触媒を調製した。

【0034】

実施例 5

実施例 1 において、参考例 1 で得た銀触媒に代えて参考例 3 で得た銀触媒を用いた以外は実施例 1 と同様に実施して、酸化プロピレンを得た。プロピレン転化率 0.2%、酸化プロピレン生成量 $5 \mu\text{mol}/\text{Hr}$ であった。

【0035】

比較例 3

実施例 5 において、水を供給しない以外は実施例 5 と同様に実施したが、酸化プロピレンは生成しなかった。なお、プロピレン転化率は、0.1% であった。

【0036】

参考例 4

フラスコに、イオン交換水 77 g、エタノール 60 g、n-ドデシルアミン 7.3 g および硝酸銀 6.7 g からなる溶液に、エタノール 44 g およびテトラエチルオルソシリケート 30.4 g からなる溶液を、20~25℃で、攪拌しながらゆっくり滴下した後、同温度で 20 時間攪拌、保持した。析出した固体を濾取し、エタノール 70 mL で 3 回洗浄した後、70℃で減圧乾燥した。得られた粉末を錠剤成型器を用いて成型処理し、24~48 メッシュの篩いにかけた後、ガラス製焼成管に充填し、100 mL/分で空気を流しながら 500℃で、3 時間焼成処理し、銀触媒を調製した。

【0037】

実施例 6~7

前記参考例 4 で得た銀触媒 2 mL を内径 10 mm のガラス製反応管に充填し、大気圧条件下（絶対圧力で 0.1 MPa 相当）、反応温度 200℃で、プロピレン供給量 360 mL/Hr、空気供給量 360 mL/Hr、水を表 2 に示す供給量で前記反応管に供給し反応させた。結果を下記表 2 に示した。

【0038】

【表 2】

	実施例 6	実施例 7	比較例 4
水供給量 (mL/Hr)	1	0.3	0
プロピレン転化率 (%)	2.4	1.6	0.7
酸化プロピレン生成量 ($\mu\text{mol}/\text{Hr}$)	39	14	0

【0039】

比較例 4

実施例 6 において、水を供給しない以外は実施例 6 と同様に実施した。結果を上記表 2 に示した。

【0040】

参考例 5

フラスコに、炭酸銀 3 g およびイオン交換水 10 g を仕込み、20～25℃で、攪拌しながら、28 重量% アンモニア水 4 g を加え、10 分攪拌、保持した。これに、シュウ酸 2 g および炭酸カルシウム 7.1 g を加え、同温度で 1 時間攪拌、保持した。その後、70℃で減圧乾燥させ、得られた粉末を錠剤成型器を用いて成型処理し、24～48 メッシュの篩いにかけて後、ガラス製焼成管に充填し、100 mL/分で空気を流しながら、350℃で 3 時間、焼成処理し、銀触媒を調製した。

【0041】

実施例 8～9

前記参考例 5 で得た銀触媒 2 mL を内径 10 mm のガラス製反応管に充填し、

大気圧条件下（絶対圧力で 0.1 MPa 相当）、反応温度 200℃で、プロピレン供給量 360 mL/Hr、空気供給量 360 mL/Hr、水を表 3 に示す供給量で前記反応管に供給し反応させた。結果を下記表 3 に示した。

【0042】

【表 3】

	実施例 8	実施例 9	比較例 5
水供給量 (mL/Hr)	0.3	1	0
プロピレン転化率 (%)	3.8	4.9	0.6
酸化プロピレン生成量 ($\mu\text{mol}/\text{Hr}$)	92	110	12

【0043】

比較例 5

実施例 8 において、水を供給しない以外は実施例 8 と同様に実施した。結果を上記表 3 に示した。

【0044】

参考例 6

フラスコに、エチレンジアミン 6.3 g、イオン交換水 1.9 g、シュウ酸 6.6 g および酸化銀 (I) 10.9 g を、20～25℃で、攪拌しながら加えた後、同温度で 1 時間攪拌、保持した。これに、エタノールアミン 2.2 g、炭酸カルシウム 9.2 g およびイオン交換水 30 g を加え、同温度で 4 時間攪拌、保持した。110℃で 1 時間乾燥し、得られた粉末を錠剤成型器を用いて成型処理し、24～48 メッシュの篩いにかけて後、ガラス製焼成管に充填し、100 mL/分で空気を流しながら、350℃で、3 時間焼成処理し、銀触媒を調製した。

【0045】

実施例 10～11

前記参考例 6 で得た銀触媒 2 mL を内径 10 mm のガラス製反応管に充填し、

大気圧条件下（絶対圧力で 0.1 MPa 相当）、反応温度 200℃で、プロピレン供給量 360 mL/Hr、空気供給量 360 mL/Hr、水を表 4 に示す供給量で前記反応管に供給し反応させた。結果を下記表 4 に示した。

【0046】

【表 4】

	実施例 10	実施例 11	比較例 6
水供給量 (mL/Hr)	0.3	1	0
プロピレン転化率 (%)	4.9	6.3	0.7
酸化プロピレン生成量 ($\mu\text{mol}/\text{Hr}$)	100	107	14

【0047】

比較例 6

実施例 10 において、水を供給しない以外は実施例 10 と同様に実施した。結果を上記表 4 に示した。

【0048】

参考例 7

20～25℃で、炭酸カルシウム 57.7 g を含むスラリー液 657.7 g に、硝酸銀 26 g を含む硝酸銀水溶液 126 g を 30 分かけて滴下し、2 時間攪拌、保持した。固体を濾取し、イオン交換水 100 mL で 4 回洗浄し、炭酸銀／炭酸カルシウム混合物 91 g を得た。得られた炭酸銀／炭酸カルシウム混合物のうちの 9.1 g をフラスコに仕込み、20～25℃で、イオン交換水 10 g および 26 重量%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液 5.4 g を攪拌しながら加え、1 時間攪拌、保持した。70℃で減圧乾燥し、得られた粉末を錠剤成型器を用いて成型処理し、24～48 メッシュの篩いにかけて後、ガラス製焼成管に充填し、100 mL/分で空気を流しながら、350℃で、3 時間焼成処理し、銀触媒を調製した。

【0049】

実施例 12

前記参考例 7 で得た銀触媒 2 mL を内径 10 mm のガラス製反応管に充填し、大気圧条件下（絶対圧力で 0.1 MPa 相当）、反応温度 200℃で、プロピレン供給量 360 mL/Hr、空気供給量 360 mL/Hr、水を表 5 に示す供給量で前記反応管に供給し反応させた。結果を下記表 5 に示した。

【0050】

【表 5】

	実施例 12	比較例 7
水供給量 (mL/Hr)	0.3	0
プロピレン転化率 (%)	4.9	3.6
酸化プロピレン生成量 ($\mu\text{mol}/\text{Hr}$)	84	42

【0051】

比較例 7

実施例 12 において、水を供給しない以外は実施例 12 と同様に実施した。結果を上記表 5 に示した。

【0052】

参考例 8

前記参考例 7 で得た炭酸銀／炭酸カルシウム混合物のうちの 9.1 g およびイオン交換水 10 g をフラスコに仕込み、20～25℃で、エチレンジアミン 2.1 g およびシュウ酸 2.2 g を加え、1 時間攪拌、保持した。100℃で乾燥し、得られた粉末を錠剤成型器を用いて成型処理し、24～48 メッシュの篩いにかけた後、ガラス製焼成管に充填し、100 mL/分で空気を流しながら、350℃で、3 時間焼成処理し、銀触媒を調製した。

【0053】

実施例 13～14

前記参考例 8 で得た銀触媒 2 mL を内径 10 mm のガラス製反応管に充填し、

大気圧条件下（絶対圧力で0.1MPa相当）、反応温度200℃で、プロピレン供給量360mL/Hr、空気供給量360mL/Hr、水を表6に示す供給量で前記反応管に供給し反応させた。結果を下記表6に示した。

【0054】

【表6】

	実施例13	実施例14	比較例8
水供給量 (mL/Hr)	0.3	1	0
プロピレン転化率 (%)	3.6	4.5	0.4
酸化プロピレン生成量 ($\mu\text{mol}/\text{Hr}$)	70	86	7

【0055】

比較例8

実施例13において、水を供給しない以外は実施例13と同様に実施した。結果を上記表6に示した。

【0056】

参考例9

前記参考例7で得た炭酸銀／炭酸カルシウム混合物のうちの9.1gおよびイオン交換水10gをフラスコに仕込み、20～25℃で、シュウ酸1.1gを加え、1時間攪拌、保持した。100℃で乾燥し、得られた粉末を錠剤成型器を用いて成型処理し、24～48メッシュの篩いにかけて後、ガラス製焼成管に充填し、100mL/分で空気を流しながら、350℃で、3時間焼成処理し、銀触媒を調製した。

【0057】

実施例15～16

前記参考例9で得た銀触媒2mLを内径10mmのガラス製反応管に充填し、大気圧条件下（絶対圧力で0.1MPa相当）、反応温度200℃で、プロピレン供給量360mL/Hr、空気供給量360mL/Hr、水を表7に示す供給

量で前記反応管に供給し反応させた。結果を下記表 7 に示した。

【0058】

【表 7】

	実施例 15	実施例 16	比較例 9
水供給量 (mL/Hr)	0.3	1	0
プロピレン転化率 (%)	1.6	3.7	0.4
酸化プロピレン生成量 ($\mu\text{mol}/\text{Hr}$)	30	54	12

【0059】

比較例 9

実施例 15 において、水を供給しない以外は実施例 15 と同様に実施した。結果を上記表 7 に示した。

【0060】

【発明の効果】

本発明によれば、銀触媒および水の存在下に、反応圧力が微減圧～低加圧条件下で、オレフィンと酸素を反応させることにより、酸化オレフィンをより生産性よく製造することができるため、工業的に有利である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 銀触媒を用いて、酸化オレフィンをより生産性よく製造する方法を提供すること。

【解決手段】 銀触媒および水の存在下、反応圧力が微減圧～低加圧条件下で、オレフィンと酸素を反応させることを特徴とする酸化オレフィンの製造方法。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 0 8 2 3 8 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 2 0 9 3]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市中央区北浜 4 丁目 5 番 3 3 号

氏 名

住友化学工業株式会社